

PCT/KR 03/02479
RO/KR 18.11.2003

REC'D 12 DEC 2003

WIPO PCT

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0074262
Application Number

출원년월일 : 2002년 11월 27일
Date of Application NOV 27, 2002

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

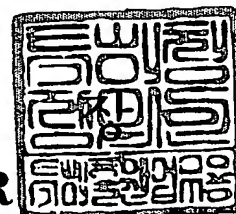
출원인 : 주식회사 동진세미켄
Applicant(s) DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.



2003 년 11 월 18 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.11.27
【발명의 명칭】	유기 난반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법
【발명의 영문명칭】	ORGANIC BOTTOM ANTI-REFLECTIVE COMPOSITION AND PATTERNING METHOD USING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 동진세미켄
【출원인코드】	1-1998-106767-9
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2001-040170-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김재현
【성명의 영문표기】	KIM, JAE HYUN
【주민등록번호】	641124-1052616
【우편번호】	445-931
【주소】	경기도 화성군 양감면 요당리 625-3
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이준혁
【성명의 영문표기】	LEE, CHUN HYUK
【주민등록번호】	670526-1047811
【우편번호】	120-112
【주소】	서울특별시 서대문구 연희2동 200-150
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤희구
【성명의 영문표기】	YOON, HEE KOO
【주민등록번호】	550510-1000429

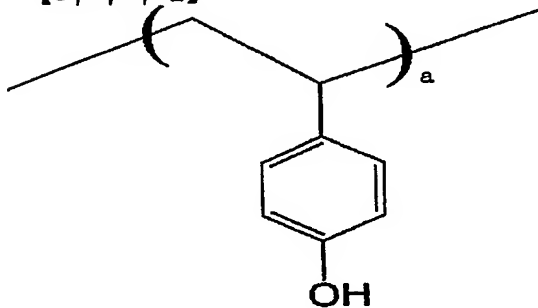
【우편번호】 445-931
【주소】 경기도 화성군 양감면 요당리 625-3
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
유미특허법인 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 7 면 7,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 36,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 유기 난반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 가교제, 광흡수제, 열산발생제 및 유기용매를 포함하는 유기 난반사 방지막 조성물에 있어서, 하기 화학식 1의 접착성증가제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법에 관한 것이다.

【화학식 1】



(상기 화학식 1에서,

a는 중합도로서 30 내지 400 이다.)

본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물을 반도체 제조 공정 중 초미세 패턴 형성공정에서의 난반사 방지막으로 사용하면 웨이퍼상의 하부막층의 광학적 성질 및 레지스트 두께의 변동으로 인한 정재파(standing wave effect), 난반사 및 하부막으로부터 기인되는 선폭(CD, critical dimension) 변동을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 유기 난반사 방지막층 상부의 감광제의 패턴 무너짐(pattern collapse)을 현저히 개선할 수 있어 64M, 256M, 512M, 1G, 4G, 16G DRAM의 안정된 초미세 패턴을 형성할 수 있고 제품의 수율을 증대시킬 수 있다.

【대표도】

도 2

10 074262

출력 일자: 2003/12/3

【색인어】

가교제, 광흡수제, 열산발생제, 접착성증가제, 난반사 방지막

【명세서】

【발명의 명칭】

유기 난반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법{ORGANIC BOTTOM ANTI-REFLECTIV COMPOSITION AND PATTERNING METHOD USING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 합성예에서 합성한 광흡수제의 NMR 스펙트럼.

도 2 내지 4는 실시예 1 내지 3에 따른 120 nm L/S 패턴 사진.

도 5 내지 7은 비교예 1 내지 3에 따른 120 nm L/S 패턴 사진.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> [산업상 이용 분야]

<5> 본 발명은 유기 난반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 웨이퍼상의 하부막층의 광학적 성질 및 레지스트 두께의 변동으로 인한 정재파(standing wave effect), 난반사 및 하부막으로부터 기인되는 선폭(CD, critical dimension) 변동을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 유기 난반사 방지막층 상부의 감광제의 패턴 무너짐을 방지할 수 있어 64M, 256M, 512M, 1G, 4G, 16G DRAM의 안정된 초미세 패턴을 형성할 수 있고 제품의 수율을 증대시킬 수 있는 유기 난반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법에 관한 것이다.

<6> [종래 기술]

- <7> 현재 반도체 메모리 분야의 양산에 적용되는 메모리 용량은 64M, 256M DRAM 이며 또한, 512M DRAM의 개발과 양산화가 점진적으로 증대되는 추세이다. 메모리의 고집적화가 지속적으로 진행됨에 따라 포토리소그래피 공정에서의 레지스트 선평 구현 및 선평 안정화 등이 반도체의 미세회로를 형성하는데 가장 큰 영향을 미치는 인자로 대두되고 있다.
- <8> 특히 노광공정은 반도체의 미세회로를 형성하는 근간이 되는 공정으로서 고해상력 확보 및 감광제 패턴의 균일도 향상에 영향을 미친다. 노광공정에서는 해상력의 향상을 위하여 단파장의 빛을 도입하는데, 최근에는 248 nm(KrF)의 파장을 도입하여 수행한다. 이러한 포토리소그래피 공정에 적용되는 KrF 포토레지스트의 한계 해상도는 노광장비에 따라서 조금씩 차이가 나지만 그 한계 해상 선평이 0.15 내지 0.2 μm 정도이다.
- <9> 그러나 해상력을 향상시키기 위해 도입된 파장의 단 파장화는 노광공정 중에 광 간섭효과를 증대시켜 노칭(notching), 정재파(standing wave) 등에 의한 패턴 프로필의 불량 및 크기 균일도를 저하시킬 수 있다는 문제점이 있다. 따라서 반도체 기판에서의 노광 광원을 통한 반사에 기인한 노칭, 정재파 등의 현상을 해결하기 위하여 난반사 방지막을 도입하게 되었다.
- <10> 난반사 방지막은 크게 사용되는 물질의 종류에 따라 무기계 난반사 방지막과 유기계 난반사 방지막으로 구분되고 기작(mechanism)에 따라 흡수계 난반사 방지막과 간섭계 난반사 방지막으로 나뉘어진다. 365 nm 파장의 I-선(I-line)을 이용한 미세패턴 형성공정에서는 주로 무기계 난반사 방지막을 사용하며 흡수계 난반사 방지막으로는 TiN 및 무정형 카본(amorphous carbon)을 사용하고 간섭계 난반사 방지막으로는 SiON을 주로 사용하고 있다.
- <11> KrF 광을 이용한 초미세패턴 형성 공정에서는 주로 무기계로서 SiON을 사용하여 왔으나, 최근 난반사 방지막에 유기계 화합물을 사용하려는 노력이 계속되고 있다.

- <12> 현재까지의 동향을 비추어볼 때 유기 난반사 방지막의 대부분은 다음과 같은 기본 조건을 갖추어야 한다.
- <13> 첫째, 공정 적용시 포토레지스트가 난반사 방지막 중의 용매에 의해 용해되어 벗겨지는 현상이 없어야 한다. 이를 위해서는 난반사 방지막이 가교구조를 이룰 수 있어야 하고 가교구조를 이룰 경우 부반응에 의하여 다른 불순물이 생성되어서는 안 된다.
- <14> 둘째, 난반사 방지막으로부터의 산 또는 아민 등의 화학물질의 출입이 없어야 한다. 만약 난반사 방지막으로부터 산이 이행(migration)되면 패턴의 밑부분에 언더커팅(undercutting)이 일어나고, 아민 등 염기가 이행하면서 푸팅(footing) 현상이 발생하는 경향이 있기 때문이다.
- <15> 셋째, 난반사 방지막은 상부의 감광막에 비해 상대적으로 빠른 에칭 속도를 가져야 에칭시 감광막을 마스크로 하여 원활한 에칭공정을 행할 수 있다.
- <16> 넷째, 난반사 방지막을 가능한한 얇은 두께로 제조하여야 충분한 난반사 방지막으로서의 역할을 할 수 있다.
- <17> 한편, KrF 광을 사용하는 초미세패턴 형성 공정에서는 만족할만한 난반사 방지막이 개발되어 있지 않은 실정이다. 무기계 난반사 방지막의 경우 광원인 248 nm(KrF)에서의 간섭현상을 효율적으로 제어할 물질이 아직 발표되어 있지 않고 최근에는 무기계 난반사 방지막 대신 유기계 난반사 방지막을 사용하고자 하는 노력이 계속되고 있다.
- <18> 따라서 모든 감광막에서는 노광시 발생하는 정재파와 반사를 방지하고 하부층으로부터 후면 회절 및 반사광의 영향을 제거하기 위해서 특정 파장에 대한 흡수도가 높고 감광제에 대한 접착성이 우수하여 패턴의 무너짐 현상을 억제할 수 있는 유기 난반사 방지 조성물의 사용이 필수적이어서 새로운 유기 난반사 방지막 조성물의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있다.

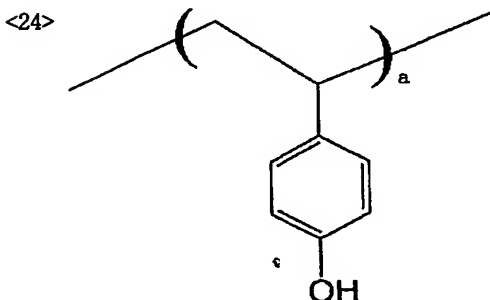
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <19> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 웨이퍼상의 하부막층의 광학적 성질 및 레지스트 두께의 변동으로 인한 정재파(standing wave effect), 난반사 및 하부막으로부터 기인되는 선폭(CD, critical dimension) 변동을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 유기 난반사 방지막층 상부의 감광제의 패턴 무너짐을 방지할 수 있어 64M, 256M, 512M, 1G, 4G, 16G DRAM의 안정된 초미세 패턴을 형성할 수 있고 제품의 수율을 증대시킬 수 있는 유기 난반사 방지막 조성물을 제공하는 것이다.
- <20> 본 발명의 목적은 또한 상기 유기 난반사 방지막 조성물을 이용한 패턴 형성방법을 제공하는 것이다.
- <21> 본 발명의 목적은 또한 상기 패턴 형성방법을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <22> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 가교제, 광흡수제, 열산발생제 및 유기용매를 포함하는 유기 난반사 방지막 조성물에 있어서, 하기 화학식 1의 접착성증가제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물을 제공한다.

<23> [화학식 1]



<25> (상기 화학식 1에서,

<26> a는 중합도로서 30 내지 400 이다.)

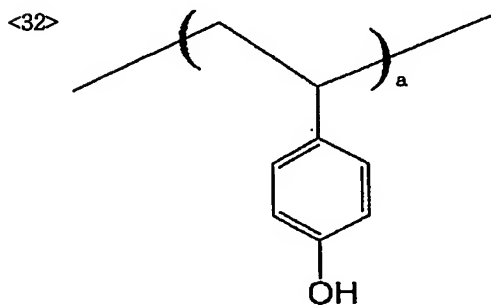
<27> 본 발명은 또한 (a) 상기 유기 난반사 방지막 조성물을 피식각층 상부에 도포하는 단계; (b) 베이킹 공정으로 상기 유기 난반사 방지막 조성물을 가교시켜 유기 난반사 방지막을 형성하는 단계; (c) 상기 유기 난반사 방지막 상부에 포토레지스트를 도포하고 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 유기 난반사 방지막을 식각하고, 피식각층을 식각하여 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 패턴 형성방법을 제공한다.

<28> 본 발명은 또한 상기 패턴 형성방법을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

<29> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<30> 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물은 종래 일반적으로 흔히 사용되는 가교제, 광흡수제, 열산발생제 및 유기용매 이외에 폴리비닐페놀인 하기 화학식 1의 접착성증가제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 한다.

<31> [화학식 1]



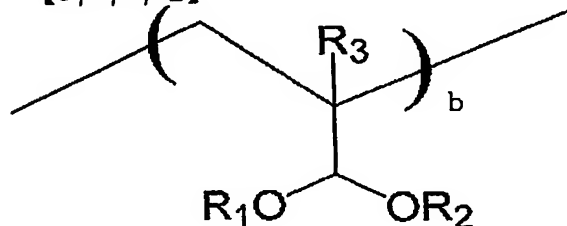
<33> (상기 화학식 1에서,

<34> a는 중합도로서 30 내지 400 이다.)

- <35> 반도체 제조 공정 중에 웨이퍼 상에 본 발명의 상기 유기 난반사 방지막 조성물을 도포한 후 열공정을 수행하면 열산발생제로부터 산이 발생되고, 이렇게 발생된 산에 의해 가교제가 활성을 나타내게 되어 광흡수제 및 상기 화학식 1의 접착성증가제가 상기 가교제에 의하여 가교결합을 형성하여 감광제가 용해되지 않는 가교구조의 유기 난반사 방지막이 형성된다.
- <36> 또한 상기 화학식 1의 접착성증가제로 인하여 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물로 형성된 유기 난반사 방지막과 감광막과의 접착성이 향상되어 정재파(standing wave effect), 난반사 및 하부막으로부터 기인되는 선폭(CD, critical dimension) 변동을 효율적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라 유기 난반사 방지막층 상부의 감광제의 패턴 무너짐(pattern collapse)을 현저히 개선할 수 있어 64M, 256M, 512M, 1G, 4G, 16G DRAM의 안정된 초미세 패턴을 형성할 수 있고 제품의 수율을 증대시킬 수 있다.
- <37> 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물 중 상기 화학식 1의 접착성증가제의 함량은 가교제 100 중량부에 대하여 30 내지 400 중량부가 바람직하다. 상기 화학식 1의 접착성증가제의 함량이 가교제 100 중량부에 대하여 30 중량부 미만이면 가교 결합이 충분히 일어나지 않아 유기 난반사 방지막이 감광액의 용매에 의해 용해되어 벗겨지게 되어 미세한 패턴을 형성할 수 없고 또한, 400 중량부를 초과하면 투입된 접착성증가제의 함량에 단순비례하여 가교결합이 생성되지 않아 경제적이지 못하다는 문제점이 있다.
- <38> 유기 난반사 방지막 상부에 포토레지스트를 코팅할 경우 포토레지스트가 난반사 방지막 중의 용매에 의해 용해되지 않아야 한다. 따라서 난반사 방지막 중의 용매에 의한 포토레지스트의 용해를 억제하기 위하여 난반사 방지막은 코팅 후 베이크시 반드시 가교가 일어나도록 설계되어야 한다.

<39> 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물에 사용될 수 있는 가교제로는 폴리비닐알콜(PVA), 소듐 디크로메이트(SDC) 또는 암모늄 디크로메이트(ADC), 4,4'-디아지도벤잘아세트페논-2-설펜이트, 4,4'-디아지도스틸벤-2,2'-디설펜이트, 4,4'-디아지도스틸벤- γ -카르복실산 등 일반적으로 널리 알려진 가교제는 모두 사용될 수 있으나 특히, 아세탈기를 포함하는 가교제가 더욱 바람직하고, 하기 화학식 2의 고분자 가교제가 가장 바람직하게 사용될 수 있다.

<40> 【화학식 2】



<41> (상기 화학식 2에서,

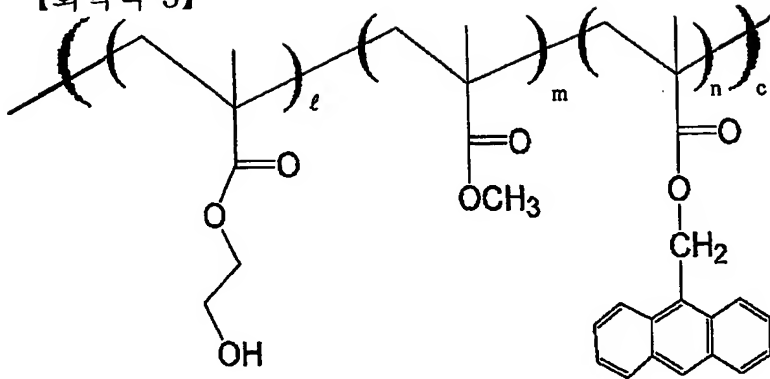
<42> b는 중합도로서 10 내지 100 이고,

<43> R₁ 및 R₂는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

<44> R₃는 수소 또는 메틸기이다.)

<45> 또한 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물은 난반사 방지막의 난반사를 억제하기 위하여 노광 광원을 흡수하는 물질을 포함하고 있어야 한다. 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물에 일반적으로 널리 사용되는 광흡수제는 모두 사용될 수 있고 특히, 하기 화학식 3의 고분자 광흡수제가 바람직하게 사용될 수 있다.

<46> 【화학식 3】



<47> (상기 화학식 3에서,

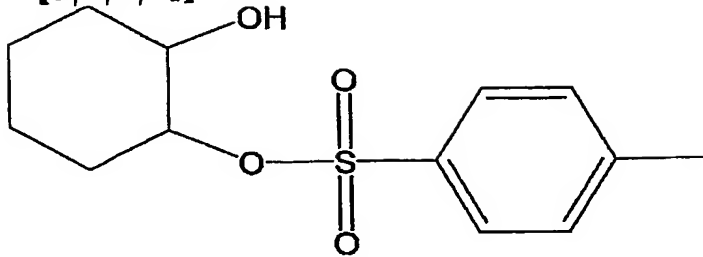
<48> l , m 및 n 은 몰비로서 l 은 0.1 내지 0.5이고, m 은 0.05 내지 0.5이고, n 은 0.1 내지 0.7이고, $l + m + n = 1$ 이고,

<49> c 는 중합도로서 10 내지 400 이다.)

<50> 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물에 있어서 사용되는 용도에 따라 각 성분의 함량을 적절히 조절가능하며 각 성분의 함량 조절에 따라 유기 난반사 방지막 조성물의 광흡수 계수(k value)가 달라지게 된다. 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물 중의 광흡수제의 함량은 가교제 100 중량부에 대하여 30 내지 400 중량부가 바람직하다. 일반적으로 큰 k 값을 얻기 위해서는 광흡수 물질인 상기 화학식 3의 광흡수제의 함량을 늘리는 것이 바람직하다.

<51> 또한 본 발명의 난반사 방지막 조성물은 가교제의 기작(mechanism)을 유발하기 위한 촉매가 필요하며 이를 열산발생제(thermal acid generator)라 한다. 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물에 일반적으로 널리 사용되는 열산발생제 모두 바람직하게 사용될 수 있고 특히, 하기 화학식 4의 2-하이드록시헥실 파라톨루에닐설포네이트(2-hydroxyethyl p-toluenesulfonate)가 바람직하게 사용될 수 있다.

<52> 【화학식 4】



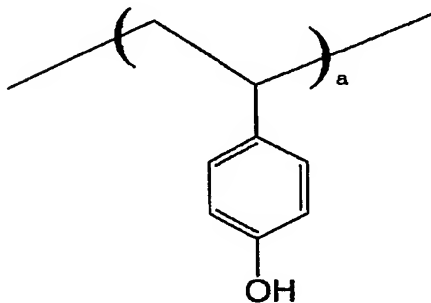
<53> 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물 중의 열산발생제의 함량은 가교제 100 중량부에 대하여 10 내지 200 중량부가 바람직하다.

<54> 또한 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물은 유기용매를 포함한다. 유기 난반사 방지막 조성물에 일반적으로 사용되는 유기용매는 모두 사용가능하나 특히, 싸이크로헥산, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸락테이트 등이 바람직하게 사용된다.

<55> 이상 살펴본 내용을 토대로 본 발명의 가장 바람직한 유기 난반사 방지막 조성물을 예시하면 (a) 하기 화학식 2의 가교제 100 중량부; (b) 하기 화학식 3의 광흡수제 30 내지 400 중량부; (c) 하기 화학식 4의 열산발생제 10 내지 200 중량부; (d) 하기 화학식 1의 접착성증가제 30 내지 400 중량부; 및 (e) 싸이크로헥산 1000 내지 10000 중량부를 포함하는 것이다.

<56> 【화학식 1】

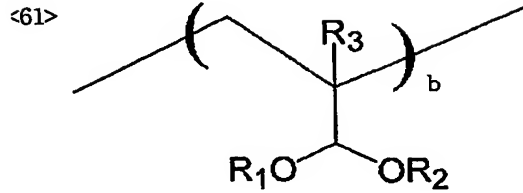
<57>



<58> (상기 화학식 1에서,

<59> a는 중합도로서 30 내지 400 이다.)

<60> [화학식 2]



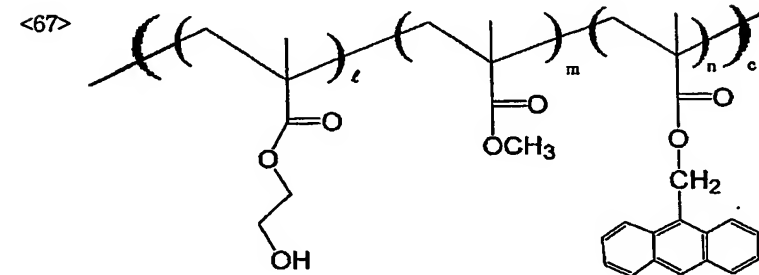
<62> (상기 화학식 2에서,

<63> b는 중합도로서 10 내지 100 이고,

<64> R₁ 및 R₂는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

<65> R₃는 수소 또는 메틸기이다.)

<66> [화학식 3]

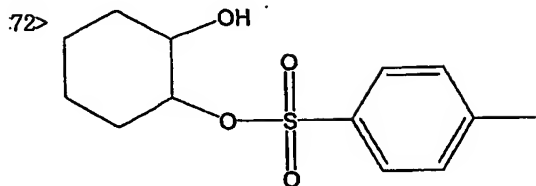


<68> (상기 화학식 3에서,

<69> l , m 및 n 은 몰비로서 l 은 0.1 내지 0.5이고, m 은 0.05 내지 0.5이고, n 은 0.1 내지 0.7이고, $l + m + n = 1$ 이고,

<70> c 는 중합도로서 10 내지 400 이다.)

<71> [화학식 4]



- 73> 본 발명은 또한, 상기 유기 난반사 방지막 조성물을 이용하여 패턴을 형성하는 방법을 제공한다. 그 방법을 상술하면 다음과 같다.
- 74> 첫째, 상기 유기 난반사 방지막 조성물을 실리콘 웨이퍼나 알루미늄 기판의 상부 즉, 피식각층에 도포한다((a) 단계). 도포 방법으로는 스핀 코팅, 롤 코팅 등 여러 가지 방법이 사용 가능하나 스핀 코팅법이 바람직하다.
- 75> 그 다음 베이킹 공정으로 상기 유기 난반사 방지막 조성물을 가교시켜 유기 난반사 방지막을 형성한다((b) 단계). 베이킹 공정으로 인하여 유기 난반사 방지막 조성물 중의 잔류 용매가 제거되고 또한 열산발생제로부터 산이 발생되어 광흡수제 및 접착성증가제 상호간에 가교결합이 형성되어 이후 감광제가 용해되지 않는 유기 난반사 방지막이 형성된다.
- 76> 상기 베이킹 공정의 온도와 시간은 열산발생제가 분해될 수 있고 잔류 용매 제거와 유기 난반사 방지막 조성물의 가교가 충분히 진행될 수 있도록 진행하는 것이 바람직하며 더욱 구체적으로 베이킹 공정의 온도는 150 내지 300 ℃가 바람직하고, 베이킹 공정의 진행 시간은 1 내지 5 분이 바람직하다.
- 77> 그 다음 상기 유기 난반사 방지막 상부에 포토레지스트를 도포한 후 노광하고 현상하여 패턴을 형성한다((c) 단계). 패턴 형성 공정에 있어서, 노광 전 및/또는 노광 후에 베이킹 공정을 더욱 실시하는 것이 바람직하다. 패턴 형성 공정에서 베이킹 공정의 온도는 70 내지 200 ℃가 바람직하다.

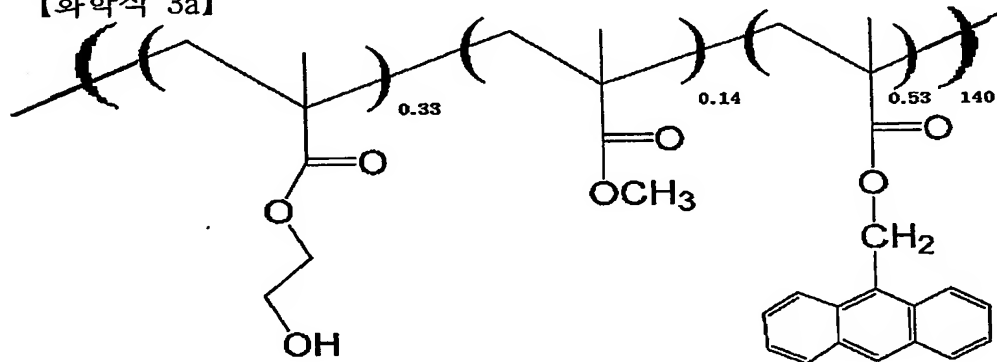
- <78> 또한, 상기 패턴 형성공정에서 노광 광원으로는 F_2 레이저(157 nm), ArF(193 nm), KrF(248 nm) 또는 EUV(extremely ultraviolet)의 원자외선, E-빔, X-선 또는 이온빔 등이 바람직하게 사용될 수 있다.
- <79> 노광 후 현상에 사용되는 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 테트라메틸 암모늄 히드록시드(TMAH) 등의 알칼리성 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 이러한 현상액에 메탄올, 에탄올 등과 같은 수용성 유기용매 및 계면 활성제를 적정량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이 알칼리성 수용액으로 이루어지는 현상액으로 현상한 뒤에는 초순수로 세정하는 것이 바람직하다.
- <80> 그 다음 상기 패턴을 식각 마스크로 하여 유기 난반사 방지막을 식각하고, 피식각층을 식각하여 피식각층 패턴을 형성한다((d) 단계).
- <81> 본 발명은 또한 상기 패턴 형성방법으로 제조된 반도체 소자를 제공한다.
- <82> 이상 살펴본 바와 같이, 발명의 유기 난반사 방지막 조성물을 반도체 제조 공정 중 초미세 패턴 형성공정에서의 난반사 방지막으로 사용하면 웨이퍼상의 하부막층의 광학적 성질 및 레지스트 두께의 변동으로 인한 정재파(standing wave effect), 난반사 및 하부막으로부터 기인되는 선폭(CD, critical dimension) 변동을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 유기 난반사 방지막층 상부의 감광제의 패턴 무너짐을 방지할 수 있어 64M, 256M, 512M, 1G, 4G, 16G DRAM의 안정된 초미세 패턴을 형성할 수 있고 제품의 수율을 증대시킬 수 있다.
- <83> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.

<84> (합성예)

<85> 광흡수제 합성

<86> 테트라하이드로퓨란 용매 50 g 및 메틸에틸케톤 용매 50 g에 9-안트라센메틸 메트아크릴레이트 11g, 2-하이드록시에틸 메트아크릴레이트 7 g, 메틸 메트아크릴레이트 2 g 및 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.5 g을 넣어 용해시킨 후 66 °C에서 8시간 반응시켰다. 반응 완료 후 상기 용액을 1 ℓ의 에틸에테르에서 침전시켜 진공건조하여 하기 화학식 3a의 폴리(9-안트라센메틸 메트아크릴레이트/2-하이드록시에틸 메트아크릴레이트/메틸 메트아크릴레이트)를 얻었다. 수율은 80%이었다. 도 1에 나타난 바와 같이, NMR 스펙트럼 분석결과 상기 합성법을 통하여 합성된 화합물은 하기 화학식 3a의 고분자 광흡수제이었다.

<87> 【화학식 3a】



<88> (실시에 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3)

<89> 하기 표 1에 기재된 함량으로 하기 화학식 1a로 표시되는 접착성증가제, 하기 화학식 2a로 표시되는 가교제, 하기 화학식 3a로 표시되는 광흡수제 및 하기 화학식 4a로 표시되는 열산발생제를 싸이크로헥산 용매 39 g에 용해시킨 후 0.2 μm의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

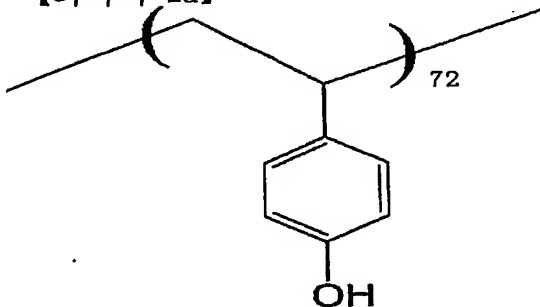
90> 상기 제조된 유기 난반사 방지막 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 하기 표 1에 기재된 두께로 스펀 도포한 후 205 °C에서 90 초간 베이킹하여 가교시켰다. 가교된 유기 난반사 방지막 위에 감광제(제조사: 동진, 상품명: DHK-LX2000)를 코팅한 후 100 °C에서 90초간 베이킹하였다. 베이킹 후 KrF 노광장비(ASML사 제조)를 이용하여 노광하고 100 °C에서 90초간 다시 베이킹하였다.

91> 이 웨이퍼를 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH) 2.38 중량% 현상액을 이용하여 현상하여 도 2 내지 7의 패턴을 얻었다.

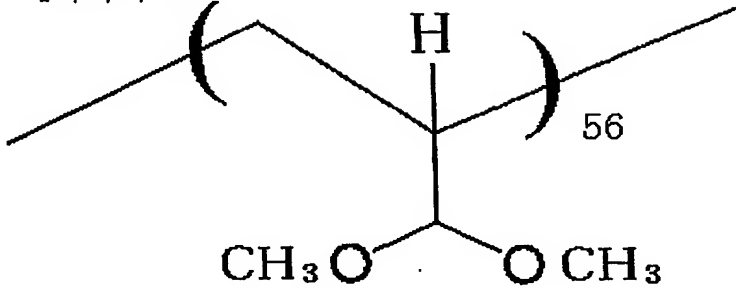
92> 【표 1】

구분	가교제 (g)	광합수제 (g)	열산발생제 (g)	접착성 증가제(g)	두께(A)	패턴 모양
실지예 1	0.18	0.63	0.05	0.15	592	양호
실지예 2	0.18	0.60	0.05	0.18	585	양호
실지예 3	0.18	0.57	0.05	0.20	588	양호
비교예 1	0.36	0.63	0.05	-	597	무너짐
비교예 2	0.30	0.60	0.05	-	587	무너짐
비교예 3	0.28	0.57	0.05	-	580	무너짐

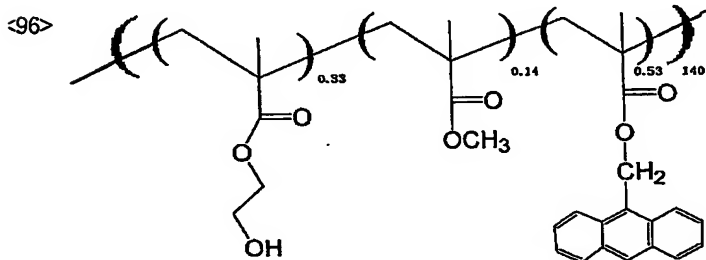
93> 【화학식 1a】



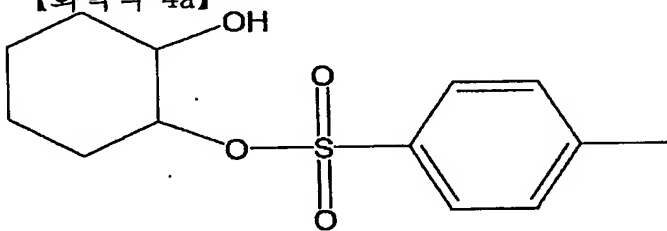
94> 【화학식 2a】



95> 【화학식 3a】



97> 【화학식 4a】



98> 상기 표 1 및 도 2 내지 7에 나타난 바와 같이, 종래의 유기 난반사 방지막 조성물에 접착성 증가제를 더욱 첨가하면 감광제와 유기 난반사 방지막 사이의 접착성이 향상되어 패턴의 무너짐 현상을 방지할 수 있다.

【발명의 효과】

99> 이상 살펴본 바와 같이, 발명의 유기 난반사 방지막 조성물을 반도체 제조 공정 중 초미세 패턴 형성공정에서의 난반사 방지막으로 사용하면 웨이퍼상의 하부막층의 광학적 성질 및 레지스트 두께의 변동으로 인한 정재파(standing wave effect), 난반사 및 하부막으로부터 기인되는

선폭(CD, critical dimension) 변동을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 유기 난반사 방지막층 상부의 감광제의 패턴 무너짐을 방지할 수 있어 64M, 256M, 512M, 1G, 4G, 16G DRAM의 안정된 초미세 패턴을 형성할 수 있고 제품의 수율을 증대시킬 수 있다.

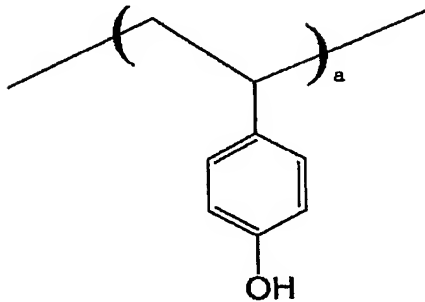
【특허청구범위】

【청구항 1】

가교제, 광흡수제, 열산발생제 및 유기용매를 포함하는 유기 난반사 방지막 조성물에 있어서,

하기 화학식 1의 접착성증가제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

a는 중합도로서 30 내지 400 이다.)

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 유기 난반사 방지막 조성물은

- (a) 가교제 100 중량부;
- (b) 광흡수제 30 내지 400 중량부;
- (c) 열산발생제 10 내지 200 중량부;

(d) 상기 화학식 1의 접착성증가제 30 내지 400 중량부; 및

(e) 유기용매 1000 내지 10000 중량부

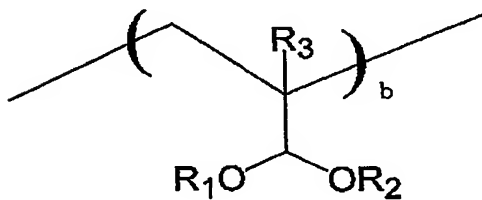
를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 가교제는 하기 화학식 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물:

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

b 는 중합도로서 10 내지 100 이고,

R₁ 및 R₂는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

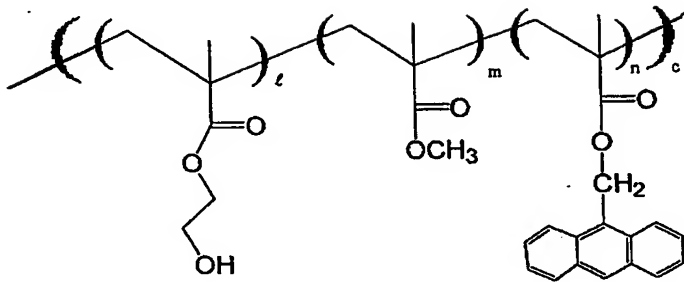
R₃는 수소 또는 메틸기이다.)

【청구항 4】

제2항에 있어서,

상기 광흡수제는 하기 화학식 3의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물:

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

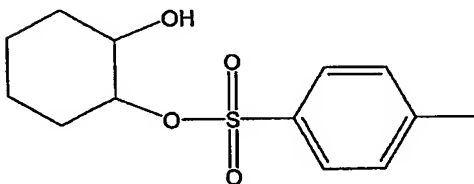
l , m 및 n 은 몰비로서 l 은 0.1 내지 0.5이고, m 은 0.05 내지 0.5이고, n 은 0.1 내지 0.7이고, $l + m + n = 1$ 이고,
 c 는 중합도로서 10 내지 400 이다.)

【청구항 5】

제2항에 있어서,

상기 열산발생제는 하기 화학식 4의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물:

[화학식 4]



【청구항 6】

(a) 제1항 기재의 유기 난반사 방지막 조성물을 피식각층 상부에 도포하는 단계;

(b) 베이킹 공정으로 상기 유기 난반사 방지막 조성물을 가교시켜 유기 난반사 방지막을 형성하는 단계;

- (c) 상기 유기 난반사 방지막 상부에 포토레지스트를 도포하고 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 유기 난반사 방지막을 식각하고, 피식각층을 식각하여 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 패턴 형성방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

상기 (b) 단계의 베이킹 공정은 150 내지 300 °C에서 1 내지 5분간 수행되는 것을 특징으로 하는 패턴 형성방법.

【청구항 8】

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계의 노광 전 및/또는 노광 후에 베이킹 공정을 더욱 실시하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 베이킹 공정은 70 내지 200 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 패턴 형성방법.

【청구항 10】

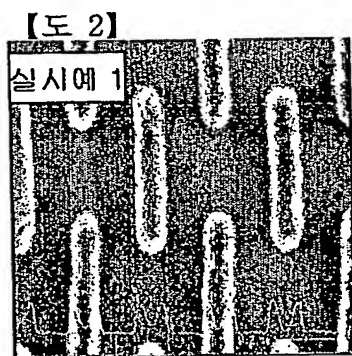
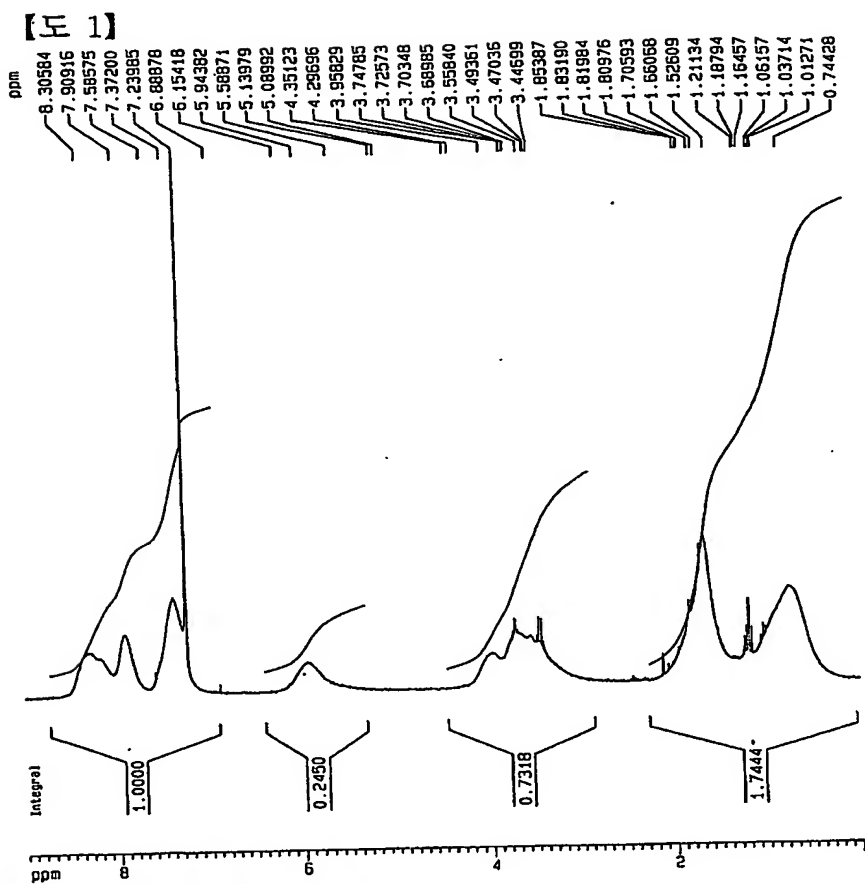
제6항에 있어서,

상기 (c) 단계의 노광 광원은 F_2 레이저(157 nm), ArF(193 nm), KrF(248 nm) 또는 EUV(extremely ultraviolet)의 원자외선; E-빔; X-선; 또는 이온빔인 것을 특징으로 하는 패턴 형성방법.

【청구항 11】

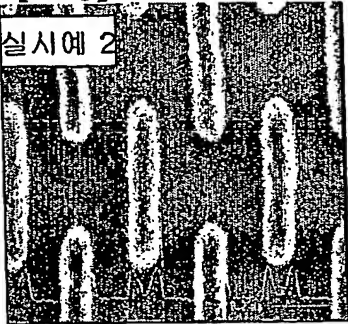
제6항 내지 제10항 중 어느 한 항 기재의 방법으로 제조된 반도체 소자.

【도면】



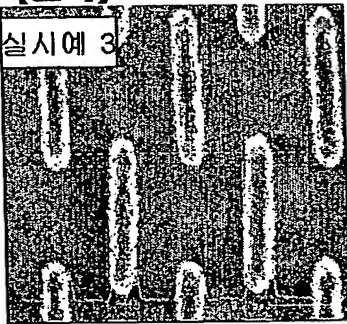
【도 3】

실시예 2



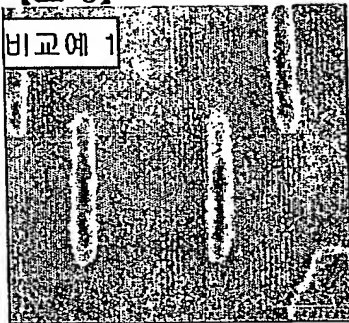
【도 4】

실시예 3



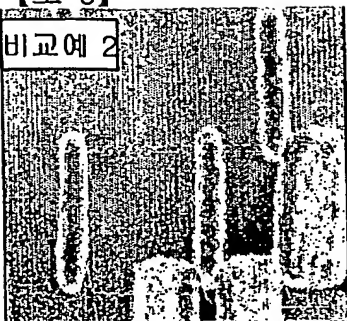
【도 5】

비교예 1



【도 6】

비교예 2



10 074262

출력 일자: 2003/12/3

